

DOCKET NO.: 267381US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki KAWAI et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/11354

INTERNATIONAL FILING DATE: September 5, 2003

FOR: SEPARATOR FOR ALKALINE BATTERY AND BATTERY USING SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

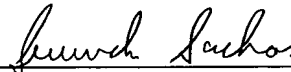
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <b><u>COUNTRY</u></b> | <b><u>APPLICATION NO</u></b> | <b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Japan                 | 2002-265324                  | 11 September 2002            |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/11354. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/527315

PCT/JP 03/11354

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月11日

出願番号  
Application Number: 特願2002-265324

[ST. 10/C]: [JP 2002-265324]

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

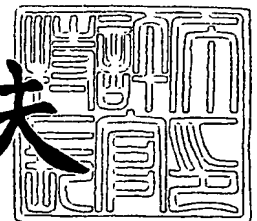
出願人  
Applicant(s): 株式会社クラレ  
松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA0807

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内

【氏名】 川井 弘之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内

【氏名】 豊浦 仁

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

【氏名】 片山 隆

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

【氏名】 村手 靖典

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

【氏名】 曾根高 友康

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 野矢 重人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 向井 保雄

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100093377

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻 良子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025287

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108233

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ電池用セパレーターおよびそれを用いてなる電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) ポリアミド繊維およびセルロース繊維を主体繊維とする不織繊維構造体よりなるアルカリ電池用セパレーターであって；

(ii) ポリアミド繊維が、ジカルボン酸単位とジアミン単位から構成されるポリアミドであって、ジカルボン酸単位の 60 モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の 40 モル%以上が 1, 9-ノナンジアミン単位よりなるポリアミドから形成された繊維であり；

(iii) セルロース繊維が、セルロースを非反応性溶剤に溶解してなる紡糸原液を用いて製造した溶剤紡糸セルロース繊維であり；且つ、

(iv) 不織繊維構造体を構成するポリアミド繊維：セルロース繊維の質量比が 20：80～80：20 である；

ことを特徴とするアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 2】 ポリアミド繊維を形成しているポリアミドが、ジアミン単位として 1, 9-ノナンジアミン単位と共に 2-メチルー 1, 8-オクタンジアミン単位を有し、ポリアミドにおける 1, 9-ノナンジアミン単位：2-メチルー 1, 8-オクタンジアミン単位のモル比が 99：1～40：60 である請求項 1 に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 3】 ポリアミド繊維を形成しているポリアミドの末端封止率が 10%以上である請求項 1 または 2 に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 4】 ポリアミド繊維の単繊維繊度が 0.01～1.0 d t e x である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 5】 セルロース繊維が、セルロースをアミノキシサイドに溶解して調製した紡糸原液を水中に乾湿式紡糸して得られた溶剤紡糸セルロース繊維である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 6】 主体繊維が繊維状バインダーによって接着されている請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項 7】 繊維状バインダーの含有割合が、主体繊維と繊維状バインダ

一の合計質量に基づいて、3～30質量%である請求項6に記載のアルカリ電池用セパレーター。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載のアルカリ電池用セパレーターを備えていることを特徴とするアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ電池用セパレーターおよびそれを備えたアルカリ電池に関する。より詳細には、本発明は、アルカリ電池の放電性能（特に高温での放電性能）および強負荷放電性能を向上させることのできるアルカリ電池用セパレーターおよび該セパレーターを備えたアルカリ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、デジタルカメラなどのような、強負荷放電性能を必要とする携帯情報機器が広く用いられるようになってきている。通常、アルカリ電池は寿命が短く、そのため強負荷放電性能を必要とするそのような携帯情報機器に用いた場合に、電池容量が短期間で低下してしまい、そのたびに電池を交換しなければならない、該情報機器の円滑な活用を困難にしている。また、アルカリ電池の用途や使用形態の多様化に伴って、保存時、非放電時、放電時（使用時）などに電池が高温に曝されることが多くなっているが、従来のアルカリ電池は高温に曝されるとその放電性能が急激に低下する。

【0003】

アルカリ電池の強負荷放電性能を向上させる手段として、正極合剤、亜鉛製の負極およびアルカリ性電解液（アルカリ水溶液）からなるアルカリ乾電池において、二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを添加した正極活物質を用いることが提案され、実用化されている（例えば、特許文献1参照）。

また、アルカリ乾電池の強負荷放電性能、保存性能、耐漏液状を向上させる目的で、二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルと共に更にポリエチレン粉末を添加したものを正極合剤として用いることが提案されている（例えば、特許文献2

および特許文献 3 を参照)。

#### 【0004】

従来のアルカリ電池では、セパレーターとして、ポリビニルアルコール系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリアミド繊維などの合成繊維、またはそれにセルローズ繊維などを配合したものを主体繊維として用いて形成した不織布が一般に用いられている。

そのうち、ナイロン 6、ナイロン 66 などの脂肪族ポリアミド繊維よりなる不織布は、耐アルカリ性に優れ、親水性にも優れることから、電解液の保液性が良好で、放電容量が大きいという利点を有しているが、高温における耐酸化劣化性に劣るため、アルカリ電池のセパレーターとして用いた場合に充電時に発生する酸素ガスによって酸化されて劣化し易いという欠点がある。特に、高温で充放電が繰り返される二次電池に使用した場合に、酸化劣化され易い。

そのようなポリアミド繊維の耐酸化劣化性を改善する目的で、ポリアミド繊維とポリオレフィン繊維を混合または複合化して電池用セパレーターを形成することが提案されている（例えば、特許文献 4 および特許文献 5 を参照）。しかしながら、この場合は、ポリアミド繊維の含有割合を低減したことにより酸化劣化の程度はある程度軽減できるが、十分ではなく根本的な解決にはなっていない。

#### 【0005】

そこで、脂肪族ポリアミドに代えて、芳香族ポリアミド繊維または全芳香族ポリアミド繊維よりなる不織布を電池用セパレーターに用いることが提案されている（例えば、特許文献 6 および特許文献 7 を参照）。かかる電池用セパレーターは、親水性、耐アルカリ性、耐酸化劣化性に優れるが、セパレーターを構成する繊維の融点が高く、熱可塑性バインダー繊維との接着性に劣るために、セパレーターを構成する不織布の強度が劣る。

#### 【0006】

上記の点から、本発明者らは、親水性、耐アルカリ性、アルカリ性電解液の保液性に優れ、しかも耐酸化劣化性、バインダー繊維との接着性などにおいても優れる電池用セパレーターを開発することを目的として研究を行ってきた。そして、60 モル%以上の芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分と、1, 9-ノ

ナジアミンや 2-メチル-1, 8-オクタジアミンのような炭素数 6~12 の脂肪族アルキレンジアミンを 60 モル%以上含むジアミン成分とから合成されるポリアミドよりなる繊維を主体繊維として用いて電池用セパレーターを形成すると、親水性、耐アルカリ性、アルカリ性電解液の保液性に優れ、しかも耐酸化劣化性、バインダー繊維との接着性などにおいても優れる電池用セパレーターが得られることを見出して、先に出願した（特許文献 8 および特許文献 9 を参照）。

本発明者らは、本発明者らによる前記特許文献 8 および特許文献 9 の発明をベースにして更に検討を重ねてきた。そして、オキシ水酸化ニッケルなどのような酸化力の強い強負荷放電性能向上剤を添加した二酸化マンガンなどを正極合剤として用いたアルカリ電池では、前記のものよりも高温下での耐酸化劣化性に一層優れていて、高温下での保存などのような高温に長時間曝された場合にも、正極合剤に添加されているオキシ水酸化ニッケルなどによって酸化劣化されず、長期にわたって高い正極容量（電池容量）を維持することができ、それによって強負荷放電性能を良好に維持することのできるアルカリ電池用のセパレーターの開発が急務であるとの認識を得た。

#### 【0007】

##### 【特許文献 1】

特開昭 57-49468 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2001-32250 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2001-332249 号公報

##### 【特許文献 4】

特開昭 55-25921 号公報

##### 【特許文献 5】

特開昭 55-66864 号公報

##### 【特許文献 6】

特開 58-147956 号公報

##### 【特許文献 7】



特開平5-289054号公報

【特許文献8】

特開平9-259856号公報

【特許文献9】

特開2002-151041号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、オキシ水酸化ニッケルなどのような酸化力の強い強負荷放電性能向上剤を添加した二酸化マンガンなどを正極合剤として用いてなるアルカリ電池において、高温下での保存などのような、高温に長時間曝された場合にも、正極合剤に添加されているオキシ水酸化ニッケルなどによって酸化劣化されず、長期にわたって高い正極容量（電池容量）を維持することができ、それによって強負荷放電性能を良好に維持することのできるアルカリ電池用のセパレーターを提供することである。

さらに、本発明の目的は、そのようなアルカリ電池用セパレーターを備えたアルカリ電池を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねてきた。その結果、特定のポリアミド繊維、すなわち、上記した特許文献8および特許文献9に記載されているような、ポリアミドを構成するジカルボン酸単位が主としてテレフタル酸単位からなり且つジアミン単位が1，9-ノナンジアミン単位または1，9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1，8-オクタンジアミン単位から主となるポリアミドよりなる繊維に対して、特定のセルロース繊維、すなわちセルロースを非反応性溶剤に溶解してなる紡糸原液を用いて製造した溶剤紡糸セルロース繊維を組み合わせ、両繊維を主体繊維として用いてアルカリ電池用セパレーターを形成すると、それにより得られる電池用セパレーターが、前記した従来の電池用セパレーターに比べて、高温保存のように高温に長時間曝されても、正極合剤によるセパレーター中のポリアミド繊維の劣化が一層生じにくいこと、そのた

め該アルカリ電池用セパレーターを用いてアルカリ電池を作製すると、電池容量の低下が一層抑制され、アルカリ電池の強負荷放電性能が一層向上することを見出した。

さらに、本発明者らは、上記したアルカリ電池用セパレーターにおいて、セパレーターを構成しているポリアミド繊維を末端封止された前記ポリアミドから形成すると、ポリアミド繊維の耐酸化性、耐加水分解性、耐水性、耐熱性などが一層良好になり、ひいてはアルカリ電池用セパレーターの耐酸化性、耐加水分解性、耐水性、耐熱性が一層向上することを見出した。

また、本発明者らは、前記特定のポリアミド繊維およびセルロース繊維を主体繊維とするアルカリ電池用セパレーターでは、繊維状バインダーを用いて主体繊維を接着させることによって、強度、セパレート性能などに優れるセパレーターが得られることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、

(1) (i) ポリアミド繊維およびセルロース繊維を主体繊維とする不織繊維構造体よりなるアルカリ電池用セパレーターであって；

(ii) ポリアミド繊維が、ジカルボン酸単位とジアミン単位から構成されるポリアミドであって、ジカルボン酸単位の60モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の40モル%以上が1,9-ノナンジアミン単位よりなるポリアミドから形成された繊維であり；

(iii) セルロース繊維が、セルロースを非反応性溶剤に溶解してなる紡糸原液を用いて製造した溶剤紡糸セルロース繊維であり；且つ、

(iv) 不織繊維構造体を構成するポリアミド繊維：セルロース繊維の質量比が20：80～80：20である；

ことを特徴とするアルカリ電池用セパレーターである。

#### 【0011】

そして、本発明は、

(2) ポリアミド繊維を形成しているポリアミドが、ジアミン単位として1,9-ノナンジアミン単位と共に2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を有

し、ポリアミドにおける 1, 9-ノナンジアミン単位: 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比が 99:1~40:60 である前記 (1) のアルカリ電池用セパレーターである。

#### 【0012】

さらに、本発明は、

(3) ポリアミド繊維を形成しているポリアミドの末端封止率が 10% 以上である前記 (1) または (2) のアルカリ電池用セパレーター;

(4) ポリアミド繊維の単繊維繊度が 0.01~1.0 d t e x である前記 (1) ~ (3) のいずれかのアルカリ電池用セパレーター;  
である。

#### 【0013】

そして、本発明は、

(5) セルロース繊維が、セルロースをアミノオキサイドに溶解して調製した紡糸原液を水中に乾湿式紡糸して得られた溶剤紡糸セルロース繊維である前記 (1) ~ (4) のいずれかのアルカリ電池用セパレーターである。

#### 【0014】

さらに、本発明は、

(6) 主体繊維が繊維状バインダーによって接着されている前記 (1) ~ (5) のいずれかのアルカリ電池用セパレーター;

(7) 繊維状バインダーの含有割合が、主体繊維と繊維状バインダーの合計質量に基づいて、3~30 質量% である前記 (6) のアルカリ電池用セパレーター;  
である。

#### 【0015】

そして、本発明は、

(8) 前記 (1) ~ (7) のいずれかのアルカリ電池用セパレータを備えていることを特徴とするアルカリ電池である。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明のアルカリ電池用セパレーターは、ポリアミド繊維およびセルロース繊維を主体繊維とする不織繊維構造体からなっている。

ここで、前記「不織繊維構造体」とは、前記主体繊維を織ったり編んだりせずに、繊維同士を接着および／または絡合させることによって形成した繊維構造体をいい、平坦なシート状の不織布、紙状物、筒状体、有底筒状体やその他の形状の不織繊維構造体を包含する。

本発明のアルカリ電池用セパレーターを構成する主体繊維の一方の繊維成分であるポリアミド繊維は、ジカルボン酸単位とジアミン単位からなるポリアミドから形成されている。

該ポリアミドは、ポリアミドを構成する全ジカルボン酸単位に基づいてテレフタル酸単位を60モル%以上の割合で有することが必要であり、75モル%以上の割合で有していることが好ましく、90モル%以上の割合で有していることがより好ましい。ポリアミドにおけるテレフタル酸単位の割合が60モル%未満であると、ポリアミド繊維の耐酸化性、耐薬品性、耐熱性などの諸物性が劣ったものになり、好ましくない。

#### 【0017】

ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、40モル%以下であれば、テレフタル酸単位と共に他のジカルボン酸単位を有することができる。他のジカルボン酸単位の例としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3,3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸に由来する構造単位；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸に由来する構造単位；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキサジ酢酸、1,3-フェニレンジオキサジ酢酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸に由来する構造単位を挙げることができ、ポリアミドはこれらのジカルボン酸単位の1種または2種以上を有することが

できる。

#### 【0018】

ポリアミド繊維を形成するポリアミドが、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸単位と共に他のジカルボン酸単位を有する場合は、耐酸化性、耐薬品性、耐熱性などの点から、テレフタル酸単位以外の芳香族ジカルボン酸単位を有していることが好ましい。

また、ポリアミドは、溶融紡糸が可能な範囲内で、必要に応じて、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの3官能以上の多価カルボン酸に由来する構造単位を少量であれば有していてもよい。

#### 【0019】

さらに、本発明のアルカリ電池用セパレーターを構成する主体繊維であるポリアミド繊維では、該ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、ポリアミド繊維、ひいてはそれを用いてなるアルカリ電池用セパレーターの耐酸化性、耐熱性、耐加水分解性、寸法安定性などを良好なものにするために、1, 9-ノナンジアミン単位を、ポリアミドを構成する全ジアミン単位に基づいて、40モル%以上の割合で有していることが必要であり、50モル%以上の割合で有していることが好ましい。

特に、ポリアミド繊維を形成するポリアミドが、ジアミン単位として、1, 9-ノナンジアミン単位と共に2-メチルー1, 8-オクタンジアミン単位を有していると、ポリアミド繊維の耐酸化性、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性、などが一層向上するので好ましい。

#### 【0020】

ポリアミド繊維を形成するポリアミドが、1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチルー1, 8-オクタンジアミン単位の両方を有している場合は、ポリアミドを構成する全ジアミン単位に基づいて、両単位を合計で60~100モル%の割合で有していることが好ましく、80~100モル%の割合で有していることがより好ましい。その場合の[1, 9-ノナンジアミン単位] : [2-メチルー1, 8-オクタンジアミン単位] のモル比は、ポリアミド繊維の耐酸化性、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性、溶融紡糸性などの点から、99:1~40:60で

あることが好ましく、99:1~50:50であることがより好ましく、95:5~70:30であることがさらに好ましい。

#### 【0021】

また、ポリアミド繊維を形成するポリアミドが1, 9-ノナンジアミン単位を有し、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を有していない場合は、耐酸化性、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性、溶融紡糸性などの点から、ポリアミドを構成する全ジアミン単位に基づいて、1, 9-ノナンジアミン単位を60~100モル%の割合で有していることが好ましい。

#### 【0022】

ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、本発明の目的を損なわない範囲で、1, 9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位以外の他のジアミン単位を必要に応じて有していてもよい。ポリアミドが有することのできる他のジアミン単位の例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミンに由来するジアミン単位を挙げることができる。ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、前記したジアミン単位の1種または2種以上を有することができる。

#### 【0023】

また、ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、溶融紡糸性、得られるポリアミド繊維の力学的特性が良好になる点から、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.6~2.0dl/gであることが好ましく、0.6~1.9dl/gであることがより好ましく、0.8~1.6dl/gであることが更に好ましい。

#### 【0024】

ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、繊維を製造する際の溶融紡糸性、得

られるポリアミド繊維の耐酸化性、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性などの点から、その末端基の10%以上が封止されていることが好ましく、35%以上が封止されていることがより好ましく、70%以上が封止されていることがさらに好ましい。

ポリアミドにおける末端封止率を求めるに当たっては、ポリアミドに存在しているカルボキシル基末端、アミノ基末端および末端封止剤によって封止された末端の数をそれぞれ測定し、後記実施例の項に記載する数式(2)から求めることができる。各末端基の数は、 $^1\text{H-NMR}$ によって各末端基に対応する特性シグナルの積分値を求め、その積分値から算出するのが精度、簡便さなどの点で好ましい。

#### 【0025】

ポリアミドの末端封止剤としては、ポリアミド分子の末端に存在するアミノ基またはカルボキシル基と反応する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく用いられ、それらのうちでも取り扱いの容易性などの点からモノカルボン酸がより好ましく用いられる。

末端封止剤として使用し得るモノカルボン酸としては、アミノ基と反応し得るものであれば特に制限はなく、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましく用いられる。

#### 【0026】

ポリアミドの末端基をモノカルボン酸で封止する場合は、ポリアミドの製造時

に、ジカルボン酸成分に対するジアミン成分の使用モル数を僅かに多くして、ポリアミドの両末端がアミノ基になるようにし、それにより得られたポリアミドにモノカルボン酸を加えて末端のアミノ基を封止するとよい。

#### 【0027】

また、ポリアミドの末端をモノアミンで封止する場合は、カルボキシル基と反応し得るモノアミンであれば特に制限はなく、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、カルボキシル基との反応性、沸点、封止末端の安定性、価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、オニリンが好ましく用いられる。

#### 【0028】

ポリアミドの末端基をモノアミンで封止する場合は、ポリアミドの製造時に、ジカルボン酸成分に対するジアミン成分の使用モル数を僅かに少なくして、ポリアミドの両末端がカルボキシル基になるようにし、それにより得られたポリアミドにモノアミンを加えて末端のカルボキシル基を封止するとよい。

#### 【0029】

ポリアミドを製造する際の末端封止剤の使用量は、最終的に得られるポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ （分子量）、末端封止率、末端封止剤の反応性、沸点、反応条件などに応じて調整するのがよく、一般的には、ジカルボン酸およびジアミンの総モル数に対して末端封止剤を0.5～10モル%程度の量で使用するのがよい。

#### 【0030】

本発明のアルカリ電池用セパレーターを構成するポリアミド繊維の単繊維繊度は、抄造などによってアルカリ電池用セパレーター用の不織繊維構造体を製造する際の取り扱い性、得られるアルカリ電池用セパレーターのアルカリ性電解液の



保持能、セパレート性能、内部抵抗などの点から、 $0.01 \sim 1.0 \text{ d t e x}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.8 \text{ d t e x}$ であることがより好ましい。

#### 【0031】

また、本発明のアルカリ電池用セパレーターを構成するポリアミド繊維の繊維長は、抄造などによってアルカリ電池用セパレーター用の不織繊維構造体を製造する際のポリアミド繊維の水中分散性、地合い形成性などの点から、 $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ 程度であることが好ましく、 $1 \sim 4 \text{ mm}$ 程度であることがより好ましい。

#### 【0032】

本発明で用いるポリアミドおよびそれからなる繊維の製造方法は特に制限されず、上記した構造単位組成を有するポリアミドおよびポリアミド繊維を製造し得る方法であればいずれでもよく、例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法または界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする熔融重合法、固相重合法、熔融押出重合法などによってポリアミドを製造し、それにより得られたポリアミドを従来既知の方法に準じて熔融紡糸、延伸した後に、所定長に切断することにより、アルカリ電池用セパレーター用のポリアミド繊維を得ることができる。

#### 【0033】

何ら限定されるものではないが、本発明で用いるポリアミドおよびそれからなる繊維は、例えば、以下の方法により好適に製造することができる。

[ポリアミドおよびポリアミド繊維の製造例]

(1) ポリアミドの製造:

末端封止剤および触媒を、ジアミンおよびジカルボン酸に最初に一括して添加して、ナイロン塩を形成させ、それを $280^\circ\text{C}$ 以下の温度で重合して極限粘度 $[\eta]$ が $0.15 \sim 0.25 \text{ dl/g}$  (濃硫酸中、 $30^\circ\text{C}$ )のプレポリマーを製造し、それにより得られたプレポリマーを極限粘度 $[\eta]$ が $0.6 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ になるまで固相重合するかまたは熔融押出機を用いて重合することによって、ポリアミド繊維用のポリアミドを容易に製造することができる。

#### 【0034】

上記において、プレポリマーの製造の際に、末端封止剤および触媒を最初に添

加せずに、ナイロン塩の生成段階以降で添加した場合は、重合中にカルボキシル基とアミノ基のモルバランスがずれたり、架橋構造が生ずるなどの問題が生じ易くなるので、末端封止剤および触媒は、前述のように最初に添加するのが好ましい。

また、プレポリマーの極限粘度  $[\eta]$  を前記した  $0.15 \sim 0.25 \text{ dl/g}$  の範囲内とすることによって、高重合度化するための後重合工程において、カルボキシル基とアミノ基のモルバランスのくずれや重合速度の低下が少なくなり、分子量分布が狭くて各種物性や溶融紡糸性に優れるポリアミドを得ることができる。

#### 【0035】

上記において、高重合度化するための後重合工程を固相重合により行う場合は、減圧下または不活性ガス流通下で行うのが好ましい。また、後重合工程時の重合温度を  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  の範囲内にすることにより、重合速度を大きく保ちながら、着色やゲル化のないポリアミドを生産性よく製造することができる。

また、重合の最終段階を溶融押出機を用いて行う場合は、重合温度が  $370^\circ\text{C}$  以下であれば、ポリアミドの分解が殆ど生じず、劣化のないポリアミドを得ることができる。

#### 【0036】

ポリアミドを製造するための上記触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、それらのアンモニウム塩、金属塩（カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩）、それらのエステル類（エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イシデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなど）を挙げることができる。そのうちでも、次亜リン酸ナトリウムが入手の容易性、取り扱い性などの点から好ましく用いられる。

ポリアミドの製造に当たっては、必要に応じて、安定剤、酸化防止剤などを重合反応時や重合後に添加することができる。

#### 【0037】

## (2) ポリアミド繊維の製造：

上記で得られたポリアミドを熔融紡糸してポリアミド繊維を製造する。熔融紡糸は熔融押出機を用いて行ことが好ましく、そのうちでもスクリュース形式の熔融押出機を使用することが好ましい。上記で得られたポリアミドを、好ましくは融点 $\sim 360^{\circ}\text{C}$ の温度で熔融し、30分以内の熔融滞留時間で、口金ノズルから繊維状に紡出させる。熔融温度および熔融滞留温度が前記条件を満たしていれば、紡糸時の熱分解が抑制されて、高品質のポリアミド繊維を得ることができる。

### 【0038】

上記で紡出したポリアミド繊維（糸条）を、引き取りローラーなどで引き取る。この時に、必要に応じて、ノズル直下に加熱または保温ゾーンを設けたり、吹き付けチャンバーなどによる冷却ゾーンを設けてもよく、さらに紡出した糸条に油剤を塗布してもよい。その際に引き取られたポリアミド繊維の複屈折が $20 \times 10^{-3}$ 以下になるようにして前記熔融紡糸を行うことが好ましい。ポリアミド繊維の複屈折が $20 \times 10^{-3}$ 以下であることにより、延伸工程でポリアミド繊維を十分に延伸することができ、それによって高強度のポリアミド繊維を得ることができる。

### 【0039】

上記で得られたポリアミド繊維を延伸する。延伸は、加熱浴、加熱蒸気吹き付け、ローラーヒーター、接触式プレートヒーター、非接触式プレートヒーターなどの従来既知の延伸装置を使用して行うことができる。延伸温度は、 $270^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。延伸倍率は、2倍以上であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましい。延伸温度が $270^{\circ}\text{C}$ よりも高いと、ポリアミドの劣化、結晶の再組織化などが起こり、繊維の強度が低下し易くなる。必要に応じて、延伸に引き続いて、さらに $120 \sim 270^{\circ}\text{C}$ の温度で、定長熱処理、緊張熱処理または弛緩熱処理を行ってもよい。

上記の方法によらずに、紡糸直接延伸を行って、目的とするポリアミド繊維を一段で製造してもよい。

### 【0040】

ポリアミド繊維を得るための上記した一連の工程において、熔融紡糸を行う際の口金ノズルの孔径、ポリアミドの紡出量、延伸倍率などを調整することにより、本発明のアルカリ電池用セパレーターに好適に用いることのできる単繊維繊度が0.01~1.0デニールのポリアミド繊維を得ることができる。

そして、上記により得られたポリアミド繊維を好ましくは0.5~5mmの長さに切断して、本発明のアルカリ電池用セパレーター形成用のポリアミド短繊維を製造する。

#### 【0041】

本発明では、アルカリ電池用セパレーターを構成するもう一方の主体繊維として、セルロースを非反応性溶剤に溶解してなる紡糸原液を用いて製造した、いわゆる「溶剤紡糸セルロース繊維」を用いることが必要である。

ここで、本発明で用いる「溶剤紡糸セルロース繊維」は、従来のビスコースレーヨンや銅アンモニアレーヨンのように、セルロースを一旦セルロース誘導体に化学的に変換（変性）させた後に再度セルロースに戻す、いわゆる再生セルロース繊維とは異なるものであり、セルロースを化学的に変化させる（変性する）ことなく単に溶剤に溶解し、それにより得られる溶液からセルロースを繊維状に再度析出させることにより得られる繊維をいう。かかる点から、本発明で用いる溶剤紡糸セルロース繊維は、マーセル化セルロース繊維やマーセル化パルプなどのような濃アルカリ処理によってアルカリ変性（マーセル化）されている繊維やパルプとも大きく異なる。

本発明で用いる溶剤紡糸セルロース繊維は、ビスコースを経由してセルロースII（水和セルロース）を再生させたビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨン、強力レーヨン、銅アンモニアレーヨンなどの従来の再生セルロース繊維とは、物性的にも大きく異なり、繊維内部フィブリルが極めて良好に繊維の最内層部まで発達している。

#### 【0042】

本発明で用いる溶剤紡糸セルロース繊維は、セルロースを、「非反応性溶剤」すなわちセルロースとの化学反応を生ずることなく（セルロースの化学変性を招かず）セルロースを溶解する溶剤に溶解して紡糸原液をつくり、その紡糸原液を

用いて得られるセルロース繊維であればいずれでもよい。

溶剤紡糸セルロース繊維を得るためのセルロース原料としては、セルロース I (変性されていない天然のセルロース) 単独、セルロース II (水和セルロース) 単独、セルロース (II) とセルロース I の混合物などが用い得るが、資源リサイクルなどの観点からは、セルロース原料としてセルロース I を単独で用い、これからセルロースを繊維状で析出させて得られたセルロース繊維が好ましく用いられる。

また、溶剤紡糸セルロース繊維の製造に用いられる非反応性溶剤としては、セルロースとの化学反応を生ずることなくセルロースを溶解し得る溶剤であればいずれも使用でき、具体例としては、塩化亜鉛水溶液のような無機溶剤、N-メチルモルホリノキサイドで代表されるアミノオキサイド類などの有機溶剤、該有機溶剤と水とこの混合溶剤などを挙げることができる。そのうちでも非反応性溶剤としては、N-メチルモルホリノキサイドなどのアミノオキサイド類がコスト、環境面などから好ましく用いられる。

#### 【0043】

本発明で用いる好ましく用いられる溶剤紡糸セルロース繊維としては、例えば、セルロースをアミノオキサドに溶解させて紡糸原液をつくり、その紡糸原液を水中に乾湿式紡糸し、それにより得られる繊維をさらに延伸してなる溶剤紡糸セルロース繊維を挙げることができる。そのような溶剤紡糸セルロース繊維の代表例としては、英国アコーディス社の「テンセル」(登録商標)、オーストリア国のレンジング社の「ソリューション」(登録商標)などを挙げることができる。

ここで、乾湿式紡糸とは、紡糸原液を口金から一旦空気で代表される期待中に吐出した後、直ちに凝固浴中に導き凝固させる方法であり、通常は口金を凝固浴液面上 5 ~ 200 mm の気体中に設置し口金から吐出した紡糸原液を気体中を通過させた後、水などからなる凝固浴に導き該原液を凝固させる方法が用いられる。

#### 【0044】

本発明において、上記した特定のポリアミド繊維と共に溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維として用いてアルカリ電池用セパレーターを形成したことによって

、高温下での保存などのような、高温に長時間曝された場合にも極めて酸化されにくく、長期にわたって高い正極容量（電池容量）を維持できるようになった理由は明確ではないが、次のように推測される。

すなわち、溶剤紡糸セルロース繊維は、湿潤ヤング率が高いことから水中でのへたりが少なく、しかも結晶化度および配向性が高く、耐アルカリ性にも優れている。そのため、そのような溶剤紡糸セルロース繊維をビーター、リファイナーなどを用いて水中で叩解処理したときに、細くて長いフィブリル化物が形成され、しかも生成したフィブリル化物は高い結晶性および配向性を有しているので、そのような溶剤紡糸セルロース繊維（特にその叩解物）を前記したポリアミド繊維と併用してアルカリ電池用セパレーターを製造すると、微孔が形成されてセパレート性能が良好になる共に、耐アルカリ性にも優れ、しかも酸化劣化されにくく、長期にわたって高い正極容量（電池容量）を維持できるアルカリ電池用セパレーターが得られるものと推測される。

#### 【0045】

本発明では、セルロース繊維として、カナダ標準濾水度（CSF値）が100～700mlのものが、内部短絡防止性の点から好ましく用いられる。

また、アルカリ電池用セパレーターを製造する際の工程性、得られるアルカリ電池用セパレーターのアルカリ性電解液の吸液性、セパレート性、抄造性など点から、セルロース繊維の繊維径は、一般に5～20 $\mu$ m、特に6～15 $\mu$ mであることが好ましく、また繊維長は0.5～5mm、特に1.5～4mmであることが好ましい。

#### 【0046】

本発明のアルカリ電池用セパレーター（不織繊維構造体）における上記したポリアミド繊維：セルロース繊維の割合、質量比で、20：80～80：20であることが必要であり、20：80～70：30であることが好ましく、25：75～50：50であることがより好ましい。ポリアミド繊維とセルロース繊維の合計質量に基づいて、ポリアミド繊維の割合が20質量%未満であると（セルロース繊維の割合が80質量%よりも多いと）、アルカリ電池用セパレーターの耐酸化性が低下して、高温に曝された際の電池容量の低下、放電性能の低下などを

抑制することが困難になり、一方ポリアミド繊維の割合が80質量%よりも多いと（セルロース繊維の割合が20質量%未満であると）、アルカリ電池用セパレーターのアルカリ性電解液の吸収能の低下を生じ、ポアサイズが大きくなり、さらに大電流の取り出しが困難になり、内部短絡の防止性が低下する。

#### 【0047】

本発明のアルカリ電池用セパレーターは、アルカリ電池用セパレーターを製造する際の製造の容易性、得られるアルカリ電池用セパレーターの強度、形状保持性などの点から、ポリアミド繊維およびセルロース繊維よりなる主体繊維をバインダーを用いて接着することが好ましい。

バインダーとしては、繊維状バインダー、粉末状バインダー、液状バインダーのいずれもが使用できるが、繊維状バインダーが主体繊維同士の接着性に優れる点、アルカリ電池用セパレーター中の孔を微細なものにできるなどの点から好ましい。

繊維状バインダーとしては、アルカリ電池用セパレーターを構成する不織繊維構造体を製造する際の加熱温度で、繊維状バインダーの一部または全部が熔融、軟化または溶解して、主体繊維間の接着や主体繊維と繊維状バインダー間の接着を行うことのできる繊維状バインダーであればいずれでもよい。そのような繊維状バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール系繊維、エチレンービニルアルコール系共重合体繊維、ポリエチレン繊維、ポリアミド繊維、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、ポリビニルアルコール系繊維およびエチレンービニルアルコール系共重合体繊維が、アルカリ性電解液との親和性が高いことから好ましく用いられる。

繊維状バインダーとして好ましく用いられるポリビニルアルコール系繊維としては、水中溶解温度が50～90℃、特に60～80℃のものが好ましく用いられる。また、エチレンービニルアルコール系共重合体繊維としては、融点が50～130℃、特に60～110℃のものが好ましく用いられる。

#### 【0048】

繊維状バインダーの単繊維繊度は、0.01～1.5 d t e xであることが好

ましく、0.04～1.2 d t e xであることがより好ましい。繊維状バインダーの単繊維繊度が1.5 d t e xよりも大きいと、繊維の表面積が小さくなって、接着効率が低下し、さらにはアルカリ電池用セパレーターの微細な空隙を遮蔽して電池内部抵抗の上昇をもたらすので好ましくない。

#### 【0049】

繊維状バインダーの使用割合は、接着効率、得られるアルカリ電池用セパレーターの物性、内部抵抗などの点から、ポリアミド繊維およびセルロース繊維からなる主体繊維と繊維状バインダーの合計質量に基づいて、3～30質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。

#### 【0050】

本発明のアルカリ電池用セパレーターは、本発明の目的を損なわない範囲で、上記ポリアミド繊維、セルロース繊維、繊維状バインダー以外に、場合により他の繊維（例えば繊維状バインダーよりも水溶解温度の高いポリビニルアルコール系繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維などの合成繊維や、ビスコースレーヨンなどのレーヨン、キュープラ、アセテートなどの化学繊維など）を含有していてもよい。

#### 【0051】

また、本発明のアルカリ電池用セパレーターを界面活性剤で処理しておく、電池組み立て時のアルカリ性電解液の吸収速度を高めることができる。

#### 【0052】

本発明のアルカリ電池用セパレーターの製造方法、製造装置、製造条件などは特に制限されず、上記した主体繊維と共に好ましくは上記した繊維状バインダーを用いて不織繊維構造体を製造し得る既知技術のいずれもが採用でき、特に湿式抄造法が好ましく採用される。何ら限定されるものではないが、例えば、上記したポリアミド繊維、セルロース繊維および繊維状バインダーを用いて水性スラリーを調製し、その水性スラリーを用いて円網抄紙機、通液性金型などを使用して抄造を行った後、脱液、乾燥することによって、所望の形状、寸法、厚さ、坪量などを有するアルカリ電池用セパレーターまたはアルカリ電池セパレーター用の不織繊維構造体（原紙）を得ることができる。その際に、抄造後の乾燥処理は、



100～140℃で行うことが好ましい。

#### 【0053】

本発明のアルカリ電池用セパレーターの形状は特に制限されず、使用形態などに応じて適したものを採用することができ、例えば、平坦な紙や不織布状、筒状、有底筒状、その他の所定の形状のいずれであってもよい。

本発明のアルカリ電池用セパレーターの坪量は、セパレーターを取り付ける電池の種類などに応じて調整し得るが、一般的には、 $20 \sim 60 \text{ g/m}^2$ 、特に  $23 \sim 45 \text{ g/m}^2$  であることが、軽量性、アルカリ性電解液の保持性、セパレート性能、内部抵抗などの点から好ましい。

#### 【0054】

本発明のアルカリ電池用セパレーターは、セルロース繊維と共に、耐酸化性に優れる上記特定のポリアミド繊維を主体繊維の一部として用いて形成されていることにより、アルカリ性電解液の吸液性（保液性）に優れるばかりでなく、オキシ水酸化ニッケルなどのような強い酸化作用を有する化合物を添加した正極合剤を用いてなるアルカリ電池に使用しても、高温保存時などにセパレーターが酸化劣化せず、高温保存などのような高温に長時間曝されても電池容量の低下を抑制することができる。

そのため、本発明のアルカリ電池用セパレーターは、そのような特性を活かして、オキシ水酸化ニッケルなどのような強い酸化作用を有する化合物を添加した二酸化マンガンを正極合剤とするアルカリマンガン電池に特に有効に使用することができ、またアルカリマンガン電池以外の例えば酸化銀電池、電気二重層キャパシタ電池などにも有効に使用できる。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の例により何ら制限されない。

なお、以下の製造例 1～9 で得られたポリアミドの極限粘度  $[\eta]$  および末端封止率は次のようにして測定した。

#### 【0056】

《ポリアミドの極限粘度  $[\eta]$ 》

濃硫酸中にポリアミドを溶解して、濃度が0.05、0.1、0.2および0.4 dl/gの試料溶液を調製し、30℃におけるインヘレント粘度  $\eta_{inh}$  を以下の数式(1)から求め、これを濃度0に外挿した値を極限粘度  $[\eta]$  とした。

【0057】

【数1】

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1/t_0)] / C \quad (1)$$

[式中、 $t_0$ は溶媒の流下時間(秒)を表し、 $t_1$ は試料溶液の流下時間(秒)を表し、 $C$ は試料溶液の濃度を表す。]

【0058】

## 《ポリアミドの末端封止率》

ポリアミド樹脂に存在する末端のカルボキシル基、末端のアミノ基および末端封止剤によって封止された末端基の数をそれぞれ測定し、下記の数式(2)により求めることができる。各末端基の数は、 $^1\text{H-NMR}$ により、各末端基に対応する特性シグナルの積分値に求めるのが精度および簡便さの点で好ましい。

【0059】

【数2】

$$\text{末端封止率}(\%) = [(X - Y) / X] \times 100 \quad (2)$$

[式中、 $X$ は分子鎖の末端基の総数(これは通常ポリアミド分子の数の2倍に等しい)を表し、 $Y$ は封止されずに残った末端カルボキシル基および封止されずに残った末端アミノ基の合計数を表す。]

【0060】

また、アルカリ電池用セパレーターの性能評価を行うために、以下の実施例または比較例で得られたアルカリ電池用セパレーターを用いて、下記の製作例1にしたがって単3形アルカリ乾電池を作製し、それによって得られたアルカリ乾電池の放電性能を以下の方法で調べることにより、アルカリ電池用セパレーターの性能を評価した。

【0061】

《製作例1》 [アルカリ乾電池の作製]

(1) オキシ水酸化ニッケル (粒径  $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ) 50 質量部、二酸化マンガン (粒径  $20 \sim 50 \mu\text{m}$ ) 50 質量部、黒鉛粉末 (粒径  $10 \sim 25 \mu\text{m}$ ) 5 質量部、ポリエチレン粉末 (粒径  $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ) および濃度 40 質量%の水酸化カリウム水溶液 (電解液) 1 質量部をミキサーで混合した後、一定粒度に調整し、それを短筒状に成形して、正極合剤を製造した。

(2) 正極端子を兼ねる正極缶内に、上記 (1) で製造した短筒状の正極合剤を圧入した。次いで、下記の実施例または比較例で製造したそれぞれの抄造物を用いて成形した有底円筒形セパレーターを短筒状の正極合剤の内側に挿入した。次に、有底円筒形セパレーターの内側にポリアクリル酸ナトリウム 1 質量部、濃度 40 質量%の水酸化カリウム水溶液 (電解液) 33 質量部および亜鉛粉末 66 質量部を混合して調製したゲル状負極材を充填し、有底円筒形セパレーターの中央部分に負極集電子を配置し、正極缶の開口部を、前記した負極集電子の頭部と接する負極端子 (底板) を溶接した樹脂封口対および金属製ワッシャーで封止して単 3 形アルカリ乾電池を作製した。

#### 【0062】

##### 《アルカリ乾電池の放電性能の評価》

アルカリ乾電池の放電性能の評価は、上記の作製例 1 の方法によって作製した単 3 形アルカリ電池に関して、その作製直後のアルカリ電池、作製後に  $25^\circ\text{C}$  で 1 週間保存した後のアルカリ乾電池、および  $80^\circ\text{C}$  で 3 日間保存した後のアルカリ乾電池のそれぞれについて、環境温度  $20^\circ\text{C}$  で、1, 500 mA の電流で連続放電させ、その終止電圧が 0.9 V になるまでの放電時間を調べた。そして、以下の比較例 1 で得られたセパレーターを用いて作製したアルカリ乾電池の作製直後の放電時間を 100 として、その放電性能を相対評価した。

#### 【0063】

##### 《製造例 1》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 (a<sub>1</sub>) の製造]

(1) テレフタル酸 2825 g (17.2 モル)、イソフタル酸 1521 g (9.2 モル)、1, 9-ノナンジアミン 2391 g (15.1 モル)、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン 1956 g (12.4 モル)、安息香酸 (末端封止剤) 268.5 g (2.20 モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物 9.0 g (

ポリアミド形成原料に対して0.1質量%)および蒸留水2.2 dm<sup>3</sup>を、内容積20 dm<sup>3</sup>のオートクレーブに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内温を210℃に昇温し(このときのオートクレーブの圧力22 kg/cm<sup>2</sup>)、そのまま1時間反応を続けた後、230℃に昇温し、発生する水蒸気を徐々に抜いて圧力を22 kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら230℃に2時間保って反応を続けた。

(3) 次に、30分かけて圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>まで下げ、更に同圧力で更に1時間反応を続けてプレポリマーを製造し、得られたプレポリマーを減圧下に100℃で12時間乾燥し、乾燥後に2 mm以下の大きさに粉碎した。

(4) 上記(3)で得られたプレポリマー粉碎物を、132.9 Pa (0.1 mmHg)の減圧下に230℃で10時間固相重合してポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ および末端封止率を上記した方法で測定したところ、それぞれ0.65および88%であった。

(5) 上記の(4)で得られたポリアミドを用いてスクリュウ押出式溶融紡糸装置に供給して、溶融押出温度300℃で、紡糸口金(直径0.1 mmの丸穴ノズル×100ホール)より紡出させて巻き取った後、それにより得られた糸条を延伸浴(第1浴;温度85℃)および熱処理浴(第2浴;温度95℃)を通して3.2倍に延伸し熱処理して、単繊維繊度0.1 d t e xのポリアミド繊維よりなるトウを得た。

(6) 上記の(5)で得られたトウを繊維長2 mmに切断して短繊維状のポリアミド繊維(a<sub>1</sub>)を製造した。

#### 【0064】

《製造例2》[ポリアミドおよびポリアミド繊維(a<sub>2</sub>)の製造]

(1) テレフタル酸2989 g (18.0モル)、イソフタル酸1609 g (9.7モル)、1,9-ノナンジアミン2402 g (15.2モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン1975 g (12.5モル)、安息香酸(末端封止剤)67.6 g (0.55モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物9.0 g (ポリアミド形成原料に対して0.1質量%)および蒸留水2.2 dm<sup>3</sup>を、内容積20 dm<sup>3</sup>のオートクレーブに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、 $100^{\circ}\text{C}$ で30分間攪拌し、2時間かけて内温を $210^{\circ}\text{C}$ に昇温し（このときのオートクレーブの圧力 $22\text{ kg/cm}^2$ ）、そのまま1時間反応を続けた後、 $230^{\circ}\text{C}$ に昇温し、発生する水蒸気を徐々に抜いて圧力を $22\text{ kg/cm}^2$ に保ちながら $230^{\circ}\text{C}$ に2時間保って反応を続けた。

(3) 次に、30分かけて圧力を $10\text{ kg/cm}^2$ まで下げ、更に同圧力で更に1時間反応を続けてプレポリマーを製造し、得られたプレポリマーを減圧下に $100^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥し、乾燥後に2mm以下の大きさに粉碎した。

(4) 上記(3)で得られたプレポリマー粉碎物を、 $132.9\text{ Pa}$  ( $0.1\text{ mmHg}$ )の減圧下に $230^{\circ}\text{C}$ で10時間固相重合してポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度 $[\eta]$  および末端封止率を上記した方法で測定したところ、それぞれ1.40および65%であった。

(5) 上記の(4)で得られたポリアミドを用いて製造例1の(5)と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度 $0.8\text{ d tex}$ のポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(6) 上記の(5)で得られたトウを繊維長3mmに切断して短繊維状のポリアミド繊維 ( $a_2$ ) を製造した。

#### 【0065】

《製造例3》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 ( $a_3$ ) の製造]

(1) テレフタル酸 $4497\text{ g}$  ( $27.1\text{ モル}$ )、1,9-ノナンジアミン $3495\text{ g}$  ( $22.1\text{ モル}$ )、2-メチル-1,8-オクタンジアミン $874\text{ g}$  ( $5.5\text{ モル}$ )、安息香酸（末端封止剤） $134.8\text{ g}$  ( $1.11\text{ モル}$ )、次亜リン酸ナトリウム水和物 $9.0\text{ g}$ （ポリアミド形成原料に対して0.1質量%）および蒸留水 $2.2\text{ dm}^3$ を、内容積 $20\text{ dm}^3$ のオートクレーブに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、 $100^{\circ}\text{C}$ で30分間攪拌し、2時間かけて内温を $210^{\circ}\text{C}$ に昇温し（このときのオートクレーブの圧力 $22\text{ kg/cm}^2$ ）、そのまま1時間反応を続けた後、 $230^{\circ}\text{C}$ に昇温し、発生する水蒸気を徐々に抜いて圧力を $22\text{ k}$

$\text{g}/\text{cm}^2$ に保ちながら  $230^\circ\text{C}$  に 2 時間保って反応を続けた。

(3) 次に、30 分かけて圧力を  $10\text{ kg}/\text{cm}^2$  まで下げ、更に同圧力で更に 1 時間反応を続けてプレポリマーを製造し、得られたプレポリマーを減圧下に  $100^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥し、乾燥後に 2 mm 以下の大きさに粉碎した。

(4) 上記 (3) で得られたプレポリマー粉碎物を、 $132.9\text{ Pa}$  ( $0.1\text{ mmHg}$ ) の減圧下に  $230^\circ\text{C}$  で 10 時間固相重合してポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度  $[\eta]$  および末端封止率を上記した方法で測定したところ、それぞれ 1.00 および 74% であった。

(5) 上記の (4) で得られたポリアミドを用いて製造例 1 の (5) と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度  $0.3\text{ d tex}$  のポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(6) 上記の (5) で得られたトウを繊維長 2 mm に切断して短繊維状のポリアミド繊維 ( $a_3$ ) を製造した。

#### 【0066】

《製造例 4》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 ( $a_4$ ) の製造]

(1) 製造例 3 と同じ操作を行って、極限粘度  $[\eta]$  が 1.00 および末端封止率が 76% のポリアミドを製造した。

(2) 上記の (1) で得られたポリアミドを用いて製造例 1 の (5) と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度  $1.0\text{ d tex}$  のポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(3) 上記の (2) で得られたトウを繊維長 5 mm に切断して短繊維状のポリアミド繊維 ( $a_4$ ) を製造した。

#### 【0067】

《製造例 5》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 ( $a_5$ ) の製造]

(1) 製造例 3 と同じ操作を行って、極限粘度  $[\eta]$  が 1.00 および末端封

止率が75%のポリアミドを製造した。

(2) 上記の(1)で得られたポリアミドを用いて製造例1の(5)と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度0.5 d t e xのポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(3) 上記の(2)で得られたトウを繊維長2 mmに切断して短繊維状のポリアミド繊維(a<sub>5</sub>)を製造した。

#### 【0068】

《製造例6》[ポリアミドおよびポリアミド繊維(a<sub>6</sub>)の製造]

(1) 製造例3と同じ操作を行って、極限粘度[ $\eta$ ]が1.00および末端封止率が74%のポリアミドを製造した。

(2) 上記の(1)で得られたポリアミドを用いて製造例1の(5)と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度0.8 d t e xのポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(3) 上記の(2)で得られたトウを繊維長3 mmに切断して短繊維状のポリアミド繊維(a<sub>6</sub>)を製造した。

#### 【0069】

《製造例7》[ポリアミドおよびポリアミド繊維(a<sub>7</sub>)の製造]

(1) テレフタル酸1798 g (10.8モル)、イソフタル酸2698 g (16.3モル)、1,9-ノナンジアミン3495 g (22.1モル)、2-メチルー1,8-オクタンジアミン874 g (5.5モル)、安息香酸(末端封止剤)134.8 g (1.11モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物9.0 g (ポリアミド形成原料に対して0.1質量%)および蒸留水2.2 d m<sup>3</sup>を、内容積20 d m<sup>3</sup>のオートクレーブに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、実施例1の(2)～(4)と同じ操作を行って、ポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度[ $\eta$ ]および末端封止率を

上記した方法で測定したところそれぞれ 1.00 および 77% であった。

(3) 上記の (2) で得られたポリアミドを用いて製造例 1 の (5) と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度 0.8 d t e x のポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(4) 上記の (3) で得られたトウを繊維長 3 mm に切断して短繊維状のポリアミド繊維 (a7) を製造した。

#### 【0070】

《製造例 8》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 (a8) の製造]

(1) テレフタル酸 4497 g (27.1 モル)、1,9-ノナンジアミン 874 g (5.5 モル)、2-メチル-1,8-オクタンジアミン 3495 g (22.1 モル)、安息香酸 (末端封止剤) 134.8 g (1.11 モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物 9.0 g (ポリアミド形成原料に対して 0.1 質量%) および蒸留水 2.2 dm<sup>3</sup> を、内容積 20 dm<sup>3</sup> のオートクレープに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、実施例 1 の (2) ~ (4) と同じ操作を行って、ポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度 [ $\eta$ ] および末端封止率を上記した方法で測定したところそれぞれ 1.00 および 75% であった。

(3) 上記の (2) で得られたポリアミドを用いて製造例 1 の (5) と同様にして熔融紡糸、延伸、熱処理を行って単繊維繊度 0.8 d t e x のポリアミド繊維よりなるトウを得た。なお、ポリアミド繊維の製造に当たっては、所定の単繊維繊度のポリアミド繊維が得られるように熔融紡糸時の紡出速度と巻き取り速度を調整した。

(4) 上記の (3) で得られたトウを繊維長 3 mm に切断して短繊維状のポリアミド繊維 (a8) を製造した。

#### 【0071】

《製造例 9》 [ポリアミドおよびポリアミド繊維 (a9) の製造]

(1) アジピン酸 4876 g (33.4 モル)、ヘキサメチレンジアミン 39



54 g (34.1 モル)、安息香酸 (末端封止剤) 166.4 g (1.36 モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物 9.0 g (ポリアミド形成原料に対して 0.1 質量%) および蒸留水 2.2 dm<sup>3</sup>を、内容積 20 dm<sup>3</sup>のオートクレープに添加し、窒素置換を行った。

(2) 次いで、実施例 1 の (2) ~ (4) と同様の操作を行って、ポリアミドを製造した。これにより得られたポリアミドの極限粘度  $[\eta]$  および末端封止率を上記した方法で測定したところ 1.00 および 80% であった。

(3) 上記の (2) で得られたポリアミドを用いてスクリー押出式溶融紡糸装置に供給して、溶融押出温度 300℃ で、紡糸口金 (直径 0.1 mm の丸穴ノズル × 100 ホール) より紡出させて巻き取った後、それにより得られた糸条を延伸浴 (第 1 浴; 温度 85℃) および熱処理浴 (第 2 浴; 温度 95℃) を通して 3.2 倍に延伸し熱処理して、単繊維繊度 0.8 d t e x のポリアミド繊維よりなるトウを得た。

(4) 上記の (3) で得られたトウを繊維長 3 mm に切断して短繊維状のポリアミド繊維 (a g) を製造した。

#### 【0072】

上記した製造例 1 ~ 9 の内容を表にまとめると、以下の表 1 および表 2 に示すとおりである。

#### 【0073】

【表 1】

|                                 | 製 造 例          |                |                |                |                |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                 | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              |
| 【ポリアミド原料】                       |                |                |                |                |                |
| ・酸成分（モル％）：                      |                |                |                |                |                |
| テレフタル酸                          | 65             | 65             | 100            | 100            | 100            |
| イソフタル酸                          | 35             | 35             | —              | —              | —              |
| アジピン酸                           | —              | —              | —              | —              | —              |
| ・ジアミン成分（モル％）：                   |                |                |                |                |                |
| 1,9-ノナンジアミン                     | 55             | 55             | 80             | 80             | 80             |
| 2-メチル-1,8-オクタンジアミン              | 45             | 45             | 20             | 20             | 20             |
| ヘキサメチレンジアミン                     | —              | —              | —              | —              | —              |
| ・酸成分：ジアミン成分のモル比                 | 96:100         | 99:100         | 98:100         | 98:100         | 98:100         |
| ・末端封止剤（安息香酸）（モル％） <sup>1)</sup> | 8.0            | 2.0            | 4.0            | 4.0            | 4.0            |
| 【ポリアミドの物性】                      |                |                |                |                |                |
| 極限粘度 [ $\eta$ ]                 | 0.65           | 1.40           | 1.00           | 1.00           | 1.00           |
| 末端封止率（％）                        | 88             | 65             | 74             | 76             | 75             |
| 【ポリアミド繊維】                       |                |                |                |                |                |
| 記 号                             | a <sub>1</sub> | a <sub>2</sub> | a <sub>3</sub> | a <sub>4</sub> | a <sub>5</sub> |
| 単繊維繊度（d t e x）                  | 0.1            | 0.8            | 0.3            | 1.0            | 0.5            |
| 繊維長（mm）                         | 2              | 3              | 2              | 5              | 2              |

1) ジカルボン酸成分とジアミン成分の合計に対するモル％

【0074】

【表 2】

|                                 | 製 造 例          |                |                |                |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                 | 6              | 7              | 8              | 9              |
| 【ポリアミド原料】                       |                |                |                |                |
| ・酸成分（モル％）                       |                |                |                |                |
| テレフタル酸                          | 100            | 40             | 100            | —              |
| イソフタル酸                          | —              | 60             | —              | —              |
| アジピン酸                           | —              | —              | —              | 100            |
| ・ジアミン成分（モル％）                    |                |                |                |                |
| 1,9-ノナンジアミン                     | 80             | 80             | 20             | —              |
| 2-メチル-1,8-オクタンジアミン              | 20             | 20             | 80             | —              |
| ヘキサメチレンジアミン                     | —              | —              | —              | 100            |
| ・酸成分：ジアミン成分のモル比                 | 98:100         | 98:100         | 98:100         | 98:100         |
| ・末端封止剤（安息香酸）（モル％） <sup>1)</sup> | 4.0            | 4.0            | 4.0            | 4.0            |
| 【ポリアミドの物性】                      |                |                |                |                |
| 極限粘度 [η]                        | 1.00           | 1.00           | 1.00           | 1.00           |
| 末端封止率（％）                        | 74             | 77             | 75             | 80             |
| 【ポリアミド繊維】                       |                |                |                |                |
| 記 号                             | a <sub>6</sub> | a <sub>7</sub> | a <sub>8</sub> | a <sub>9</sub> |
| 単繊維繊度（d t e x）                  | 0.8            | 0.8            | 0.8            | 0.8            |
| 繊維長（mm）                         | 3              | 3              | 3              | 3              |

1) ジカルボン酸成分とジアミン成分の合計に対するモル％

## 【0075】

また、以下の実施例または比較例で用いたセルロース繊維および繊維状バインダーの略号と内容は次のとおりである。

## ○セルロース繊維：

(1) セルロース繊維 b<sub>1</sub>：

アコーディス社製「テンセル」（登録商標）（CSF＝400ml）

(2) セルロース繊維 b<sub>2</sub>：

アコーディス社製「テンセル」（登録商標）（CSF＝300ml）

(3) セルロース繊維  $b_3$ :

マーセル化木材パルプ (CSF = 400 ml)

(4) セルロース繊維  $b_4$ :

コットンリントー (大平製紙株式会社製; CFS = 400 ml)

【0076】

○繊維状バインダー:

(1) 繊維状バインダー  $c_1$ :

ポリビニルアルコール繊維 (ビニロン) (株式会社クラレ製「VPB105-1×3」) (単繊維繊度 = 1.0 d tex、繊維長 = 3 mm、水溶解温度 = 70℃)

(2) 繊維状バインダー  $c_2$ :

ポリビニルアルコール繊維 (ビニロン) (株式会社クラレ製) (単繊維繊度 = 0.08 d tex、繊維長 = 2 mm、水溶解温度 = 70℃)

(3) 繊維状バインダー  $c_3$ :

エチレン-ビニルアルコール共重合体繊維 (株式会社クラレ製) (単繊維繊度 = 0.05 d tex、繊維長 = 2 mm、軟化点 = 95℃)

【0077】

《実施例 1》

(1) 製造例 1 で得られたポリアミド繊維  $a_1$  20 質量部、セルロース繊維  $b_1$  70 質量部および繊維状バインダー  $c_1$  10 質量部を温度 18℃ の水 99,000 質量部に添加し均一に攪拌混合して、固形分濃度が 0.1 質量% のスラリー状の製紙原料を調製し、タッピ式抄紙機を用いて抄造した後、110℃ のシリンドラードライヤーを用いて乾燥して、坪量が 31 g/m<sup>2</sup> である電池用セパレーター紙を製造した。

(2) 上記 (1) で得られた電池用セパレーター紙を用いて単 3 形アルカリ乾電池のサイズに合わせてコップ形 (有底円筒形) セパレーターをつくり、そのセパレーターを用いて上記した方法で単 3 形アルカリ乾電池を作製して、その放電性能を上記した方法で調べたところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0078】

## 《実施例 2～5》

(1) ポリアミド繊維  $a_1$  の代わりに製造例 2～5 で得られたポリアミド繊維  $a_2 \sim a_5$  をそれぞれ下記の表 3 に示す割合で用い、表 3 に示すセルロース繊維および繊維状バインダーを表 3 に示す割合で用いて固形分濃度が 0.1 質量%のスラリー状の製紙原料を調製し、実施例 1 の (1) と同様の操作を行って、下記の表 3 に示す電池用セパレーター紙をそれぞれ製造した。

(2) 上記 (1) で得られた電池用セパレーター紙を用いて単 3 形アルカリ乾電池のサイズに合わせてコップ形セパレーターを作製し、そのセパレーターを用いて上記した方法で単 3 形アルカリ乾電池を作製して、その放電性能を上記した方法で調べたところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【0079】

## 《比較例 1》

(1) ポリアミド繊維  $a_1$  の代わりに製造例 6 で得られたポリアミド繊維  $a_6$  を下記の表 3 に示す割合で用い、表 4 に示すセルロース繊維および繊維状バインダーを表 4 に示す割合で用いて固形分濃度が 0.1 質量%のスラリー状の製紙原料を調製し、実施例 1 の (1) と同様の操作を行って、下記の表 4 に示す電池用セパレーター紙をそれぞれ製造した。

(2) 上記 (1) で得られた電池用セパレーター紙を用いて単 3 形アルカリ乾電池のサイズに合わせてコップ形セパレーターを作製し、そのセパレーターを用いて上記した方法で単 3 形アルカリ乾電池を作製して、その放電性能を上記した方法で調べたところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

【0080】

## 《比較例 2》

(1) 主体繊維としてポリビニルアルコール繊維 (ビニロン) (株式会社クレレ製「VPB083×3」、単繊維繊度 = 0.8 d t e x、繊維長 = 3 mm、水溶解温度 = 100℃以上) 25 質量部およびセルロース繊維  $b_{460}$  質量部を用い、これらの繊維を繊維状バインダー  $c_{115}$  質量部と共に温度 18℃の水 99, 000 質量部に添加し均一に攪拌混合して、固形分濃度が 0.1 質量%のスラリー状の製紙原料を調製し、タッピ式抄紙機を用いて抄造した後、110℃のシ

リンドードライヤーを用いて乾燥して、坪量が $31\text{ g/m}^2$ である電池用セパレーター紙を製造した。

(2) 上記(1)で得られた電池用セパレーター紙を用いて単3形アルカリ乾電池のサイズに合わせてコップ形セパレーターを作製し、そのセパレーターを用いて上記した方法で単3形アルカリ乾電池を作製して、その放電性能を上記した方法で調べたところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0081】

《比較例3～5》

(1) ポリアミド繊維 $a_1$ の代わりに製造例7～9で得られたポリアミド繊維 $a_7\sim a_9$ をそれぞれ下記の表4に示す割合で用い、表4に示すセルローズ繊維および繊維状バインダーを表4に示す割合で用いて固形分濃度が0.1質量%のスラリー状の製紙原料を調製し、実施例1の(1)と同様の操作を行って、下記の表4に示す電池用セパレーター紙をそれぞれ製造した。

(2) 上記(1)で得られた電池用セパレーター紙を用いて単3形アルカリ乾電池のサイズに合わせてコップ形セパレーターを作製し、そのセパレーターを用いて上記した方法で単3形アルカリ乾電池を作製して、その放電性能を上記した方法で調べたところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0082】

【表 3】

|               | 実 施 例          |                |                |                |                |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|               | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              |
| 【セパレーター組成】    |                |                |                |                |                |
| ○主体繊維         |                |                |                |                |                |
| ・ポリアミド繊維      |                |                |                |                |                |
| 種類（記号）        | a <sub>1</sub> | a <sub>2</sub> | a <sub>3</sub> | a <sub>4</sub> | a <sub>5</sub> |
| 配合量（質量％）      | 20             | 30             | 40             | 65             | 50             |
| ・セルロース繊維      |                |                |                |                |                |
| 種類（記号）        | b <sub>1</sub> | b <sub>1</sub> | b <sub>1</sub> | b <sub>2</sub> | b <sub>1</sub> |
| 配合量（質量％）      | 70             | 60             | 50             | 28             | 35             |
| ・ポリビニルアルコール繊維 |                |                |                |                |                |
| 種類（記号）        | —              | —              | —              | —              | —              |
| 配合量（質量％）      | —              | —              | —              | —              | —              |
| ○繊維状バインダー     |                |                |                |                |                |
| 種類（記号）        | c <sub>1</sub> | c <sub>1</sub> | c <sub>1</sub> | c <sub>2</sub> | c <sub>3</sub> |
| 配合量（質量％）      | 10             | 10             | 10             | 7              | 15             |
| 【アルカリ電池の放電性能】 |                |                |                |                |                |
| 作製直後          | 98             | 98             | 99             | 103            | 100            |
| 25℃で1週間保存後    | 97             | 97             | 97             | 101            | 98             |
| 80℃で3日間保存後    | 92             | 92             | 93             | 95             | 94             |

【0083】

【表 4】

|               | 比較例            |                    |                |                |                |
|---------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
|               | 1              | 2                  | 3              | 4              | 5              |
| 【セパレーター組成】    |                |                    |                |                |                |
| ○主体繊維         |                |                    |                |                |                |
| ・ポリアミド繊維      |                |                    |                |                |                |
| 種類（記号）        | a <sub>6</sub> | —                  | a <sub>9</sub> | a <sub>7</sub> | a <sub>8</sub> |
| 配合量（質量％）      | 30             | —                  | 30             | 30             | 30             |
| ・セルロース繊維      |                |                    |                |                |                |
| 種類（記号）        | b <sub>3</sub> | b <sub>4</sub>     | b <sub>5</sub> | b <sub>3</sub> | b <sub>5</sub> |
| 配合量（質量％）      | 60             | 60                 | 60             | 60             | 60             |
| ・ポリビニルアルコール繊維 |                |                    |                |                |                |
| 種類            | —              | ビニロン <sup>1)</sup> | —              | —              | —              |
| 配合量（質量％）      | —              | 25                 | —              | —              | —              |
| ○繊維状バインダー     |                |                    |                |                |                |
| 種類（記号）        | c <sub>1</sub> | c <sub>1</sub>     | c <sub>1</sub> | c <sub>1</sub> | c <sub>1</sub> |
| 配合量（質量％）      | 10             | 15                 | 10             | 10             | 10             |
| 【アルカリ電池の放電性能】 |                |                    |                |                |                |
| 作製直後          | 99             | 100                | 98             | 97             | 99             |
| 25℃で1週間保存後    | 97             | 98                 | 99             | 96             | 96             |
| 80℃で3日間保存後    | 72             | 56                 | 64             | 69             | 68             |

1) ポリビニルアルコール繊維(株式会社クラレ製「ビニロン」)  
 (単繊維繊度=0.8dtex、繊維長=3mm、水溶解温度=70℃)

## 【0084】

上記の表3および表4にみるように、実施例1～5のアルカリ電池は、アルカリ電池用セパレーターとして、ジカルボン酸単位の60モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の40モル%以上が1,9-ノナンジアミン単位よりなるポリアミド、特にジカルボン酸単位の60モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の40モル%以上が1,9-ノナンジアミン単位よりなり且つ1,9-ノナンジアミン単位と共に2-メチル-1,8-オクタンジア



ミン単位を有するポリアミドから形成されたポリアミド繊維と、溶剤紡糸セルロース繊維（テンセル）を主体繊維とし、両繊維を 20:80～80:20（質量比）の範囲内の割合で用いて形成されたセパレーターを用いたことにより、80℃の高温で保存した後の放電性能が著しく向上している。かかる結果から、実施例 1～5 の本発明のアルカリ電池用セパレーターは高温保存下におけるセパレート性能に極めて優れていることがわかる。

#### 【0085】

一方、比較例 1 のアルカリ電池は、そのアルカリ電池用セパレーターがジカルボン酸単位の 60 モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の 40 モル%以上が 1, 9-ノナンジアミン単位よりなるポリアミド、特にジカルボン酸単位の 60 モル%以上がテレフタル酸単位よりなり、ジアミン単位の 40 モル%以上が 1, 9-ノナンジアミン単位よりなり且つ 1, 9-ノナンジアミン単位と共に 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を有するポリアミドから形成されたポリアミド繊維とセルロース繊維を用いて形成されているものの、セルロース繊維が、溶剤紡糸セルロース繊維ではないマーセル化木材パルプであることにより、実施例 1～5 のアルカリ電池に比べて、80℃の高温で保存した後の放電性能が劣っている。

#### 【0086】

また、比較例 2 のアルカリ電池は、そのセパレーターが、ポリビニルアルコール繊維とセルロース繊維を主体繊維として形成されたものであることにより、実施例 1～5 に比べて、80℃の高温で保存した後の放電性能が大幅に低下している。

また、比較例 3 のアルカリ電池は、アルカリ電池用セパレーターにおけるポリアミド繊維を形成しているポリアミドが、脂肪族ジカルボン酸であるアジピン酸単位とヘキサメチレンジアミン単位からなっており、さらにセルロース繊維が溶剤紡糸セルロース繊維以外のセルロース繊維であることにより、80℃の高温で保存した後の放電性能が、実施例 1～5 に比べて大幅に低下している。

#### 【0087】

さらに、比較例 4 のアルカリ電池は、アルカリ電池用セパレーターにおけるポ

リアミド繊維を形成しているポリアミドにおいて、テレフタル酸単位の割合が40モル%であって60モル%よりも少なく、またセルロース繊維が溶剤紡糸セルロース繊維以外のセルロース繊維であるために、80℃の高温で保存した後の放電性能が実施例1～5に比べて劣っている。

また、比較例5のアルカリ電池は、アルカリ電池用セパレーターにおけるポリアミド繊維を形成しているポリアミドにおいて、1,9-ノナンジアミン単位の割合が20モル%であって40モル%よりも少なく、またセルロース繊維が溶剤紡糸セルロース繊維以外のセルロース繊維であるために、80℃の高温で保存した後の放電性能が実施例1～5に比べて劣っている。

### 【0088】

#### 【発明の効果】

本発明のアルカリ電池用セパレーターは、上記した特定のポリアミド繊維および特定のセルロース繊維（溶剤紡糸セルロース繊維）を主体繊維として用いて形成されていることにより、アルカリ性電解液の吸液性能（保液性能）に優れるばかりでなく、オキシ水酸化ニッケルなどのような酸化力の強い強負荷放電性能向上剤を添加した二酸化マンガンなどを正極合剤として用いてなるアルカリ電池用のセパレーターとして用いたときにも、セパレーターの酸化劣化が生じにくく、特に高温保存のような高温に長時間曝されたときにも、そのセパレーターとして機能が良好に維持される。そのため、本発明のアルカリ電池用セパレーターを用いたアルカリ電池は、長期にわたって高い正極容量（電池容量）を維持することができ、デジタルカメラなどのような強負荷放電性能が要求される各種携帯式情報機器などに有効に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ性電解液の保液性能に優れ、しかも酸化力の強い強負荷放電性能向上剤を添加した正極合剤を用いたアルカリ電池に使用しても劣化せず、高温に長時間曝されてもセパレーター機能を良好に維持でき、デジタルカメラ等の強負荷放電性能が要求される携帯情報機器等に用いるアルカリ電池に有効に使用し得るアルカリ電池用セパレーターの提供。

【解決手段】 ジカルボン酸単位の 60 モル%以上がテレフタル酸単位よりなり且つジアミン単位の 40 モル%以上が 1, 9-ノナンジアミン単位よりなるポリアミドから形成されたポリアミド繊維及び溶剤紡糸セルロース繊維を主体繊維とし、ポリアミド繊維：セルロース繊維の質量比が 20：80～80：20 である不織繊維構造体よりなるアルカリ電池用セパレーター。ポリアミド繊維を形成するポリアミドは、ジアミン単位として 1, 9-ノナンジアミン単位と共に 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を有し且つ 1, 9-ノナンジアミン単位：2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位のモル比が 99：1～40：60 であることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-265324 |
| 受付番号    | 50201359726    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第五担当上席 0094    |
| 作成日     | 平成14年 9月12日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月11日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 5 3 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ

特願 2002-265324

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社